



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102993129 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210479576. 1

(22) 申请日 2012. 11. 23

(71) 申请人 南昌大学

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府  
大道 999 号

(72) 发明人 聂丽娟 李响敏 王可

(74) 专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事  
务所 36122

代理人 夏材祥

(51) Int. Cl.

*C07D 303/04* (2006. 01)

*C07D 301/12* (2006. 01)

*B01J 31/34* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种制备 1, 2- 环氧辛烷的方法

(57) 摘要

一种制备 1, 2- 环氧辛烷的方法, 是以 1- 辛烯为原料, 通过环氧化反应, 其特征在于环氧化反应采用过氧化氢为氧化剂, 反应介质为极性溶剂, 催化剂为磷钨酸季铵盐, 经上述反应得到 1, 2- 环氧辛烷, 含量  $\geq 95\%$ , 收率  $\geq 75\%$ , 催化剂可以回收利用 3 次, 平均收率  $\geq 75\%$ 。该方法收率较高, 降低了成本; 能耗低, 节约能源, 环氧化反应温度 45-55 $^{\circ}\text{C}$ ; 产品质量高, 1, 2- 环氧辛烷含量  $\geq 95\%$ ; 无三废排放。

1. 一种制备 1, 2- 环氧辛烷的方法, 其特征在于:

(1) 磷钨酸季铵盐  $Q_3PW_4O_{16}$  催化剂的制备

按磷钨酸、季铵盐和过氧化氢的摩尔比为 1:3:107, 准确称取磷钨酸置于反应器中, 加入蒸馏水至刚好溶解, 接着滴加浓度  $\geq 40\% \leq 50\%$  的  $H_2O_2$ , 滴加完毕后, 室温搅拌 30 min; 然后将季铵盐完全溶于卤代烃中, 缓慢滴入反应器中, 室温下搅拌 30 min, 过滤得到浅黄色固体粉末, 用去离子水洗去未反应的季铵盐, 用  $AgNO_3$  溶液检验, 直至滤液中无  $Br^-$  离子为止, 最后将固体即催化剂在  $60^\circ C$  烘干, 产率为 90.11%;

所述季铵盐为长链烷烃卤化铵十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三苯基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种;

(2) 磷钨酸季铵盐  $Q_3PW_4O_{16}$  催化  $H_2O_2$  环氧化 1- 辛烯

按 1- 辛烯、过氧化氢、磷钨酸季铵盐的摩尔比为 1:1.5:0.004, 先称取 1- 辛烯, 置于反应器中, 加入卤代烃, 至完全溶解, 再加入催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$ , 搅拌均匀后, 最后加入浓度  $\geq 40\% \leq 50\%$  的  $H_2O_2$ ,  $45-55^\circ C$  条件下反应 7h, 反应过程中用气相色谱监测, 反应结束后, 将全部反应物离心, 取沉淀物即催化剂备用, 静置分层, 有机相用去离子水洗涤, 干燥, 得到 1, 2- 环氧辛烷, 其含量  $\geq 95\%$ , 产率 75%;

所述卤代烃是二氯甲烷、三氯甲烷、1, 2- 二氯乙烷的一种;

(3) 催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$  的回收利用

利用上述沉淀物催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$ , 按照步骤(2)的工艺条件和工艺过程继续反应, 得到 1, 2- 环氧辛烷, 平均产率 75%, 该催化剂重复反应三次。

## 一种制备 1, 2- 环氧辛烷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及磷钨酸季铵盐的制备及其催化 1- 辛烯环氧化生成 1, 2- 环氧辛烷的方法。

### 背景技术

[0002] 1, 2- 环氧辛烷可用为溶剂稳定剂、增塑剂、润滑剂添加料等, 也用于有机合成。

[0003] 1, 2- 环氧辛烷, 有 R- (+) 和 S- (-) 两种异构体, 它是一种无色 - 淡黄色液体; 毒理学数据表明, 摄入剂量为 103 毫克 / 千克(鼠), 会产生淋巴瘤的毒性, 生态学数据表明, 该物质对环境可能有危害, 对水体应给予特别注意。

[0004] 迄今, 国外合成 1, 2- 环氧辛烷的方法较多, 基本上是以 1- 辛烯用氧化剂在催化剂的作用下进行环氧化反应而得到, 通常使用较为频繁且经济实惠的氧化剂有过氧化氢、特丁基过氧化氢、氧气等, 这些氧化剂通常要在催化剂的作用下才能较好地将 1- 辛烯环氧化生成 1, 2- 环氧辛烷, 由此看来, 催化剂是此反应能够顺利进行的关键。对于 1- 辛烯, 大多以价格低廉的  $H_2O_2$  作为氧化剂, 因其生成的副产物是水, 对环境没有污染而被称之为“绿色氧化剂”, 所用的催化剂大多为复合金属有机化合物, 是一些含钼、钛、锰、钴、锡、钒等金属复合物, 产率在 30%-99%, 产率在 70% 以下占了近一半, 90% 以上产率只占四分之一, 且这些催化剂的制备较为复杂, 未作重复利用, 相对成本较高。

[0005] 文献 [Green Chem., 2009, 11, 1589-1594] 中, 以 1- 辛烯为原料, 30% 的过氧化氢为氧化剂, 在离子液体(ILs) 中, 于 70°C, 用正十二烷基吡啶磷钨酸盐 ( $[Dopy]_3[PW_{12}O_{40}]$ ) 作催化剂, 反应 2 小时, 生成 1, 2- 环氧辛烷, 收率为 10%。该方法反应温度偏高, 副产物多, 收率低; 还用了昂贵的离子液体作为溶剂, 成本高。

### 发明内容

[0006] 本发明是针对现有技术的不足, 提出一种制备 1, 2- 环氧辛烷的方法。

[0007] 本发明制备 1, 2- 环氧辛烷的技术方案如下:

该方法以 1- 辛烯为原料, 通过环氧化反应, 其特征在于环氧化反应采用过氧化氢为氧化剂, 反应介质为极性溶剂, 催化剂为磷钨酸季铵盐, 经上述反应得到 1, 2- 环氧辛烷, 含量  $\geq 95\%$ , 收率  $\geq 75\%$ , 催化剂可以回收利用 3 次, 平均收率  $\geq 75\%$ ;

所述的环氧化反应温度 45-55°C;

所述的 1- 辛烯、过氧化氢、磷钨酸季铵盐的摩尔比为 1:1.5:0.004;

所述的反应介质为卤代烃如二氯甲烷、三氯甲烷、1, 2- 二氯乙烷等极性溶剂;

所述的催化剂为磷钨酸和季铵盐反应生成的产品;

所述的季铵盐为长链烷烃卤化铵如十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三苯基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵等;

所述的磷钨酸季铵盐的制备温度为室温;

所述的磷钨酸、季铵盐和过氧化氢的摩尔比为 1:3:107。

[0008] 所述的催化剂可以重复利用 3 次。

[0009] 1, 2- 环氧辛烷含量测定用气相色谱法。

[0010] 具体的制备工艺如下：

#### 1、磷钨酸季铵盐 $Q_3PW_4O_{16}$ 催化剂的制备

按磷钨酸、季铵盐和过氧化氢的摩尔比为 1:3:107, 准确称取磷钨酸置于反应器中, 加入蒸馏水至刚好溶解, 接着滴加浓度  $\geq 40\% \leq 50\%$  的  $H_2O_2$ , 滴加完毕后, 室温搅拌 30 min; 然后将季铵盐完全溶于卤代烃中, 缓慢滴入反应器中, 室温下搅拌 30 min, 过滤得到浅黄色固体粉末, 用去离子水洗去未反应的季铵盐, 用  $AgNO_3$  溶液检验, 直至滤液中无  $Br^-$  离子为止, 最后将固体即催化剂在  $60^\circ C$  烘干, 产率为 90.11%;

所述季铵盐为长链烷烃卤化铵十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三苯基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种;

#### 2、磷钨酸季铵盐 $Q_3PW_4O_{16}$ 催化 $H_2O_2$ 环氧化 1- 辛烯

按 1- 辛烯、过氧化氢、磷钨酸季铵盐的摩尔比为 1:1.5:0.004, 先称取 1- 辛烯, 置于反应器中, 加入卤代烃, 至完全溶解, 再加入催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$ , 搅拌均匀后, 最后加入浓度  $\geq 40\% \leq 50\%$  的  $H_2O_2$ ,  $45-55^\circ C$  条件下反应 7h, 反应过程中用气相色谱监测, 反应结束后, 将全部反应物离心, 取沉淀物即催化剂备用, 静置分层, 有机相用去离子水洗涤, 干燥, 得到 1, 2- 环氧辛烷, 其含量  $\geq 95\%$ , 产率 75%;

所述卤代烃是二氯甲烷、三氯甲烷、1, 2- 二氯乙烷的一种;

#### 3、催化剂 $Q_3PW_4O_{16}$ 的回收利用

利用上述沉淀物催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$ , 按照步骤 2 的工艺条件和工艺过程继续反应, 得到 1, 2- 环氧辛烷, 平均产率 75%, 该催化剂重复反应三次。

[0011] 本发明提供的制备 1, 2- 环氧辛烷的方法有以下优点: 收率较高, 达到 75% 以上, 催化剂重复利用 3 次, 降低了成本; 能耗低, 节约能源, 环氧化反应温度  $45-55^\circ C$ ; 产品质量高, 1, 2- 环氧辛烷含量  $\geq 95\%$ ; 无三废排放。

## 具体实施方式

[0012] 实施例

#### 1、磷钨酸季铵盐 ( $Q_3PW_4O_{16}$ ) 催化剂的制备 (Q 为十六烷基三甲基铵的缩写)

准确称取 3.49 g (1.21mmol) 磷钨酸于 150 ml 的反应器中, 加入蒸馏水至刚好溶解, 接着滴加 10.00 g (0.13mol) 44.15% 的  $H_2O_2$ 。滴加完毕后, 在  $25^\circ C$ , 搅拌 30 min。然后将 1.31 g (3.59mmol) 十六烷基三甲基溴化铵溶于 30 ml 的  $CH_2Cl_2$  中, 缓慢滴入反应器中, 室温下搅拌 30 min, 过滤得到浅黄色固体粉末, 用去离子水洗去未反应的季铵盐, 直至滤液中无  $Br^-$  离子为止 (用  $AgNO_3$  溶液检验), 最后将固体在  $60^\circ C$  烘干。得到 1.71g 产物, 产率为 90.11%。 $Q_3PW_4O_{16}$  的 FT-IR:  $2923.63\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852.42\text{ cm}^{-1}$  (C-H 伸缩振动吸收峰),  $1079.01\text{ cm}^{-1}$  (P-O<sub>1</sub> 键的反对称伸缩振动吸收峰),  $980.15\text{ cm}^{-1}$  (W-O<sub>4</sub> 的伸缩振动吸收峰),  $897.04\text{ cm}^{-1}$  (W-O<sub>2</sub>-W 伸缩振动吸收峰),  $813.36\text{ cm}^{-1}$  (W-O<sub>3</sub>-W 伸缩振动吸收峰),  $520\text{ cm}^{-1}$  (W-O-O 的振动)。  $Q_3PW_4O_{16}$  的元素分析: C: 39.52%; H: 7.68%; N: 2.23% (理论值 C: 40.48%; H: 7.45%; N: 2.40%)。

[0013] 2、磷钨酸季铵盐 ( $Q_3PW_4O_{16}$ ) 催化  $H_2O_2$  环氧化 1- 辛烯

在 50 ml 反应器中,依次加入 15 ml 三氯甲烷,3.69 g(33mmol) 1-辛烯,然后分别加入 0.21 g (0.13mmol) $Q_3PW_4O_{16}$ ,搅拌均匀后,再加入 3.79 g (49 mmol)44.15%  $H_2O_2$ ,50 °C 条件下反应 7h,反应过程中用气相色谱监测,反应结束后,将全部反应物离心,取沉淀物备用,静置分层,有机相用去离子水洗涤,干燥,得到 1,2-环氧辛烷的含量为 95.8%,产率 80.02%,

### 3、催化剂 $Q_3PW_4O_{16}$ 的回收利用

利用上述沉淀物催化剂  $Q_3PW_4O_{16}$ ,按照步骤 2 的工艺条件和工艺过程继续反应,得到 1,2-环氧辛烷,其结果表明,该催化剂可以重复反应三次,产率分别为 79.35%,76.23%,74.32%,平均产率为 76.63%。

[0014] 将本发明所提出制备方法实施例与文献的制备方法对比例比较,就可以看出来本发明的创新和优点。

### [0015] 1,2-环氧辛烷主要理化指标

分子量 128.21

外观 无色透明液体

沸点 62 ° C

闪点 37 ° C 折光率 1.418-1.421(20° C, 589 nm)

比重 0.8340 - 0.8390 (20/20)

贮存: 对湿度敏感,易吸潮,密封保存

1,2-环氧辛烷的毒性试验:

毒理学数据表明,摄入剂量为 103 毫克 / 千克(鼠),会产生淋巴瘤的毒性,生态学数据表明,该物质对环境可能有危害,对水体应给予特别注意。